

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240759

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. C04B 35/495
H01L 41/09
H01L 41/187

(21)Application number : 10-047104 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 27.02.1998 (72)Inventor : NAKAI YASUHIRO
HAYASHI HARUMI
FUKUOKA SHUICHI

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN FOR ACTUATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-lead metal-based piezoelectric porcelain having a high Curie temperature of $\geq 150^{\circ}\text{C}$ and a piezoelectric strain constant (d_{33}) in a practical use level of $\geq 80\text{ pC/N}$.

SOLUTION: This piezoelectric porcelain consists mainly of crystal particles comprising a tungsten bronze type compound oxide expressed by the formula: $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ in which a part of Nb is substituted by V and/or Ta. Therein, part of Sr is preferably replaced by at least one or more kinds of elements selected from Mg, Ca and Ba, and part of Na is desirably replaced by K. The piezoelectric porcelain is especially expressed by the atomic ratio composition formula: $(\text{Sr}_{2-a}\text{A}_a)_x(\text{Na}_{1-b}\text{K}_b)_y(\text{Nb}_{5-c}\text{V}_c)\text{O}_{15}$ [$0.10 \leq (a) \leq 0.65$; $0.20 \leq (b) \leq 0.80$; $0 < (c) \leq 0.10$; $0.96 \leq (x) \leq 1.04$; $0.80 \leq (y) \leq 1.20$; A is at least one kind of Mg, Ca and Ba].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240759

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00 J
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08 C
41/187		41/18 1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-47104	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月27日	(72) 発明者	中井 泰広 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	林 春美 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	福岡 修一 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 アクチュエータ用圧電磁器

(57) 【要約】

【課題】 キュリー温度が150℃以上と高く、80pC/N以上の実用レベルの圧電歪み定数(d_{31})を有する非鉛系の圧電磁器を提供する。

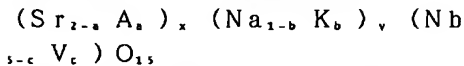
【解決手段】 一般式： $Sr_x Na Nb_{1-x} O_3$ で表わされるタンガステンブロンズ型複合酸化物からなり、Nbの一部をVおよび/またはTaで置換した結晶粒子を主体とするものである。ここで、Srの一部がMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種で置換されるとともに、Naの一部がKで置換されていることが望ましい。特に、原子比による組成式を、 $(Sr_{1-x} A_x)_x (Na_{1-y} K_y)_y (Nb_{1-z} V_z) O_3$ と表わした時、 $0.10 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.80$ 、 $0 < z \leq 0.10$ 、 $0.96 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.80 \leq y \leq 1.20$ を満足する。AはMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $Sr_x NaNb_{1-x} O_3$ で表わされるタングステンブロンズ型複合酸化物からなり、Nbの一部をVおよび/またはTaで置換した結晶粒子を主体とすることを特徴とするアクチュエータ用圧電磁器。

【請求項2】Srの一部がMg、CaおよびBaのうち少なくとも一種で置換されるとともに、Naの一部がKで置換されていることを特徴とする請求項1記載のアクチュエータ用圧電磁器。

【請求項3】原子比による組成式を



と表わした時、前記a、b、c、xおよびyが

$$0.10 \leq a \leq 0.65$$

$$0.20 \leq b \leq 0.80$$

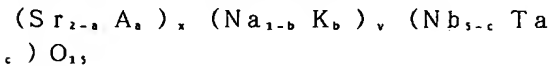
$$0 < c \leq 0.10$$

$$0.96 \leq x \leq 1.04$$

$$0.80 \leq y \leq 1.20$$

A・・・Mg、CaおよびBaのうち少なくとも1種を満足することを特徴とする請求項1または2記載のアクチュエータ用圧電磁器。

【請求項4】原子比による組成式を



と表わした時、前記a、b、c、xおよびyが

$$0.10 \leq a \leq 0.65$$

$$0.20 \leq b \leq 0.80$$

$$0 < c \leq 0.50$$

$$0.96 \leq x \leq 1.04$$

$$0.80 \leq y \leq 1.20$$

A・・・Mg、CaおよびBaのうち少なくとも1種を満足することを特徴とする請求項1または2記載のアクチュエータ用圧電磁器。

【請求項5】請求項3または4に記載の主成分100重量部に対して、Cuおよび/またはMnをCuO、MnO₂換算で合計0.1～1.5重量部含有することを特徴とするアクチュエータ用圧電磁器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアクチュエータ用圧電磁器に関し、特に、精密工作機械における位置決め、光学装置の光路長制御、流量制御用バルブ、超音波モータ、あるいは自動車のブレーキ装置等に使用するアクチュエータ用圧電磁器に関する。

【0002】

【従来技術】圧電材料を利用したアクチュエータは、圧電現象を介して発生する歪みおよび力を機械的駆動源として用いるものであり、精密工作機械における位置決め、光学装置の光路長制御、流量制御用バルブ、超音波モータ、あるいは自動車のブレーキ装置等への応用が展

開されている。アクチュエータに用いる圧電材料としては、圧電性に優れるという点からチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が最も幅広く利用されてきた。しかしながら、最近、鉛系廃棄物が酸性雨等に当たると鉛が溶出し、環境に悪影響を与えることから、自重の約60%の割合で鉛を含有するPZTの代替として利用できる鉛を含まない圧電材料が求められている。

【0003】鉛を含有しないアクチュエータ用の圧電材料として、BaTiO₃系磁器組成物の利用が考えられる。例えば、特開平2-159079号公報および特開平2-29430号公報では、BaTiO₃系圧電磁器組成物を利用することが提案されている。BaTiO₃系磁器組成物は、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})が高いという特徴を有し、300pC/N前後の大きな圧電歪み定数(d_{33})を示すことから、積層型アクチュエータ用の圧電材料として利用可能である。

【0004】一方、Ferroelectrics, 1994, Vol. 160, P265には、 $Sr_{1-x} Ca_x NaNb_{1-x} O_3$ で表されるタングステンブロンズ型単結晶の比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)、圧電歪み定数(d_{33})、キュリー温度(T_c)について記載されている。この文献によれば、上記単結晶では、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)が1700、圧電歪み定数(d_{33})が270pC/N、キュリー温度(T_c)が270℃という特性を有しているため、アクチュエータ用として優れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平2-159079号公報および特開平2-29430号公報に開示されているBaTiO₃系磁器組成物では、300pC/N前後の大きな圧電歪み定数(d_{33})が得られるものの、BaTiO₃自身のキュリー温度(T_c)が約120℃と低く、より大きな圧電歪み定数(d_{33})を得るにはキュリー温度の低下が避けられないことから、圧電材料として利用できる使用温度の上限は高くとも100℃程度であり、これを越える温度環境下での利用ができないという問題があった。

【0006】一方、本発明者等は、上記文献に記載された $Sr_{1-x} Ca_x NaNb_{1-x} O_3$ で表されるタングステンブロンズ型単結晶と、同様な組成で圧電磁器を作製したところ、室温での比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)およびキュリー温度(T_c)は単結晶とほぼ同程度の特性を有するが、圧電歪み定数(d_{33})が50～60pC/Nと低くなり、アクチュエータ用の圧電磁器としては利用できないレベルではないことが判った。

【0007】本発明は、一般式： $Sr_x NaNb_{1-x} O_3$ で表わされるタングステンブロンズ型複合酸化物において、キュリー温度が150℃以上と高く、80pC/N以上の実用レベルの圧電歪み定数(d_{33})を有する非鉛系の圧電磁器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、一般式： $Sr_x NaNb_3 O_{15}$ で表わされるタングステンブロンズ型複合酸化物からなり、Nbの一部をVおよび/またはTaで置換した結晶粒子を主体とするものである。ここで、Srの一部がMg、CaおよびBaのうち少なくとも一種で置換されるとともに、Naの一部がKで置換されていることが望ましい。

【0009】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、特に、原子比による組成式を、 $(Sr_{1-a} A_a)_x (Na_{1-b} K_b)_y (Nb_{3-c} V_c) O_{15}$ と表わした時、前記a、b、c、xおよびyが、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、 $0 < c \leq 0.10$ 、 $0.96 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.80 \leq y \leq 1.20$ を満足することが望ましい。ここで、AはMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種である。

【0010】また、原子比による組成式を、 $(Sr_{1-a} A_a)_x (Na_{1-b} K_b)_y (Nb_{3-c} Ta_c) O_{15}$ と表わした時、前記a、b、c、xおよびyが、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、 $0 < c \leq 0.50$ 、 $0.96 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.80 \leq y \leq 1.20$ を満足することが望ましい。ここで、Aは、Mg、CaおよびBaのうち少なくとも1種である。

【0011】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、上記組成式で表わされる主成分100重量部に対して、Cuおよび/またはMnをCuO、MnO₂換算で合計0.1~1.5重量部含有することが望ましい。

【0012】

【作用】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、一般式： $Sr_x NaNb_3 O_{15}$ で表わされるタングステンブロンズ型複合酸化物からなり、Nbの一部をVおよび/またはTaで置換した結晶粒子を主体とするため、キュリー温度(T_c)を150℃以上と高くできるとともに、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および/または電気機械結合係数(k_{33})を向上して、圧電歪み定数(d_{33})を80 pC/N以上と実用的レベルまで向上できる。

【0013】また、本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、環境に悪影響を与える鉛を含有せず、ピスマス等の揮発成分も含有しないことから、大気中で焼成できるので製造が容易である。

【0014】さらに、上記一般式のSrの一部をMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種以上で置換するとともに、Naの一部をKで置換することにより、キュリー温度(T_c)を高くできるとともに、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})を向上して、圧電歪み定数(d_{33})をさらに高くできる。

【0015】さらにまた、Cuおよび/またはMnをCuO、MnO₂換算で所定量含有することにより、磁器の圧電特性を殆ど低下することなく焼成温度を低下でき、磁器の製造コストを低減できる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、一般式： $Sr_x NaNb_3 O_{15}$ で表わされるタングステンブロンズ型複合酸化物からなり、Nbの一部をVおよび/またはTaで置換した結晶粒子を主体とするものである。このように従来知られている $Sr_x NaNb_3 O_{15}$ のNbの一部を、V、Taで置換することにより、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および/または電気機械結合係数(k_{33})を向上して、圧電歪み定数(d_{33})を高くできる。

【0017】また、Srの一部をMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種で置換するとともに、Naの一部をKで置換することが望ましい。このように置換することにより、キュリー温度(T_c)を高くでき、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})をさらに向上できる。

【0018】本発明のアクチュエータ用圧電磁器では、特に、原子比による組成式を $(Sr_{1-a} A_a)_x (Na_{1-b} K_b)_y (Nb_{3-c} B_c) O_{15}$ と表わした時、前記a、b、c、xおよびyが、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、 $0.96 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.80 \leq y \leq 1.20$ を満足し、BがVの場合には $0 < c \leq 0.10$ 、BがTaの場合には $0 < c \leq 0.50$ を満足することが望ましい。ここで、AはMg、CaおよびBaのうち少なくとも1種以上である。

【0019】ここで、aを $0.10 \leq a \leq 0.65$ の範囲とした理由は、aが0.10未満である場合には比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})が低下し、aが0.65よりも大きい場合には比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)が顕著に低下するからである。比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})に優れるという点からaは $0.20 \leq a \leq 0.50$ が望ましい。

【0020】上記主成分において、NaとKの割合を表わすbを $0.20 \leq b \leq 0.80$ の範囲とした理由は、この範囲においてキュリー温度(T_c)が高く、高い比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および電気機械結合係数(k_{33})を有する磁器を得ることができるからである。つまり、bが0.20よりも小さい場合には電気機械結合係数(k_{33})が低下し、0.80よりも大きい場合にはキュリー温度(T_c)が低下するからである。bは、特に、電気機械結合係数(k_{33})に優れるという点から、bは $0.50 \leq b \leq 0.80$ であることが望ましい。

【0021】また、上記主成分において、Nbの一部を特定の金属元素B(Vおよび/またはTa)でcだけ置換するが、Vで置換する場合には、 c は $0 < c \leq 0.10$ 、Taで置換する場合には $0 < c \leq 0.50$ を満足するものである。

【0022】Nbの一部をVで置換する場合には置換し過ぎると焼結性の悪化を招くので、cは0.10以下で

あることが望ましい。一方、Nbの一部をTaで置換する場合には、置換量が増えるに従ってキュリー温度

(T_c) が低下するので、 c は0.50以下であることが望ましい。特に、キュリー温度(T_c)が高く、圧電歪み定数(d_{33})に優れるという点から、Nbの一部をVで置換する場合の c の範囲は $0.02 < c \leq 0.05$ であることが望ましく、Taで置換する場合には $0.05 \leq c \leq 0.30$ であることが特に望ましい。尚、Nbの一部をVおよびTaで置換しても良いが、この場合には c を $0 < c \leq 0.10$ とすることが望ましい。

【0023】さらに、上記主成分における x を $0.96 \leq x \leq 1.04$ の範囲とした理由は、 x が0.96未満である場合には磁器中に異相が生じ易く、圧電歪み定数(d_{33})が低下し、1.04よりも大きい場合には磁器の焼結性が悪化するために圧電歪み定数(d_{33})が小さくなるからである。

【0024】 y を $0.80 \leq y \leq 1.20$ の範囲とした理由は、 y が0.80未満である場合には比誘電率(ϵ_{33}/ϵ_0)および電気機械結合係数(k_{33})が共に低下し、 y が1.20よりも大きい場合には磁器の焼結性が悪化し、電気機械結合係数(k_{33})が顕著に低下するからである。磁器の焼結性が良く、大きい圧電歪み定数(d_{33})を示すという点から、 x は $0.98 \leq x \leq 1.02$ 、 y は $0.90 \leq y \leq 1.10$ の範囲であることが望ましい。

【0025】さらに、本発明では、原子比による組成式を $(Sr_{1-a}A_a)_x(Na_{1-b}K_b)_y(Nb_{1-c}B_c)_zO_{13}$ からなる主成分100重量部に対し、Cuおよび/またはMnをCuO、 MnO_2 換算で合計0.1~1.5重量部を含有することが望ましいが、これは焼成温度を低下させ、磁器の製造を容易にするためである。CuおよびMnの添加量の範囲を合計0.1~1.5重量部とした理由は、添加量が0.1重量部未満である場合には添加効果がほとんど認められず、1.5重量部よりも多い場合には磁器中に異相が生じ易く、磁器の圧電性が顕著に低下するからである。特に、磁器の焼成温度が低く、大きな圧電歪み定数(d_{33})を示すという点から、Cuおよび/またはMnの添加量は合計0.4~1.0重量部であることが望ましい。

【0026】なお、本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、一般式： $(Sr_{1-a}A_a)_x(Na_{1-b}K_b)_y(Nb_{1-c}B_c)_zO_{13}$ で表されるタングステンブロンズ型結晶相を主結晶相とするもので、Cuおよび/またはMnを含有する場合には、これらの金属元素の大部分が上記主結晶相に固溶した結晶相となるが、一部主結晶相の粒界に存在する場合もある。

【0027】本発明のアクチュエータ用圧電磁器では、Rb、Ce、Fe、Al、Si等の不可避不純物が混入する場合がある。また、プレス成形の金型等から、Ni、Cr、Mo、Ni等の金属元素が混入する場合もある。

さらに、温度特性や耐熱性を向上するために、Li、Cr、Co等を添加しても良い。

【0028】本発明のアクチュエータ用圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、 $SrCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、CuOおよび MnO_2 の各粉末を所定の割合で混合し、 $900 \sim 1100^\circ C$ で2~5時間仮焼した後、粉碎することにより所望の組成の圧電材料の粉末を得る。

【0029】この粉末に有機バインダーを混合し、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、 $1100 \sim 1300^\circ C$ で2~5時間焼成することにより磁器を得る。これを必要に応じて所望の厚さに加工して使用する。

【0030】尚、CuOおよび/または MnO_2 は調査時だけでなく、仮焼後・粉碎前に添加しても同様な結果が得られるが、この場合は合計1重量部以下のCuOおよび MnO_2 を添加することが望ましい。これよりも添加量が多いと磁器中に顕著に異相が生じ易く、磁器の圧電特性が低下するからである。

【0031】また、Cuおよび/またはMnはCuO、 MnO_2 換算で所定量含有するものであるが、CuOおよび/または MnO_2 粉末のみならず、その他のCuおよび/またはMnを含む化合物粉末であっても良い。さらに、 $SrCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、CuOおよび MnO_2 粉末は、それぞれの金属元素を含有する酸化物、炭酸塩、酢酸塩等の化合物、もしくは有機金属等の化合物のいずれであっても、焼成により酸化物となるものであれば問題ない。

【0032】

【実施例】出発原料として、 $SrCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、CuOおよび MnO_2 粉末を用いて、焼結体組成が、モル比による組成式： $(Sr_{1-a}A_a)_x(Na_{1-b}K_b)_y(Nb_{1-c}B_c)_zO_{13}$ における a 、 b 、 c 、 x および y が表1に示す値となるように秤量し、さらに、表1の試料No.30の主成分100重量部に対して表2に示す量だけCuOおよび/または MnO_2 粉末を添加した。この混合物をZrO₂ボールを用いたボールミルで12時間湿式混合した。

【0033】次いで、この混合物を乾燥した後、大気中で $1000^\circ C$ で3時間仮焼し、該仮焼物を再び上記ボールミルで粉碎した。その後、この粉碎物にバインダー(PVA)を混合して造粒した。得られた粉末を $1.5 t/cm^2$ の圧力で直径5mm、厚さ8mmの寸法からなる円柱にプレス成形した。

【0034】これらの成形体をMgOからなる板に並べ、表1の試料では大気中において $1240 \sim 1300$

7
℃で5時間焼成し、表2の試料では表2に示す温度で5時間焼成した。得られた磁器について、X線回折パターンの測定を行い、ピークの解析を行なったところ、本発明の試料では Sr 、 NaNb 、 O_2 で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物からなり、 Nb の一部を V および/または Ta で置換した結晶粒子を主体とすることを確認した。

【0035】得られた圧電磁器に銀電極を焼き付け、150℃のシリコンオイル中で8kV/mmの直流電界を印加して分極処理した。

【0036】そして、比誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)および*

*縦方向の共振・反共振周波数を室温下においてインピーダンスアナライザーを用いて測定し、電気機械結合係数(k_{33})および弾性コンプライアンス(S_{33E})を算出し、磁器の圧電歪み定数(d_{33})を求めた。

【0037】また、上記圧電磁器の比誘電率を温度の関数としてプロットすることにより強誘電相と常誘電相の相転移点の温度(キュリー温度(T_c))を求めた。これらの結果を表1および表2に記載した。

【0038】

10 【表1】

試料 No.	A 原子比			B 原子比		x	y	a	b	c	ϵ_{33T} / ϵ_0	k_{33} %	d_{33} pC/N	T_c ℃
	Mg	Ca	Ba	V	Ta									
1	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.10	0.50	0.02	1554	26	80	205
2	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.20	0.50	0.02	1856	28	95	206
3	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1869	30	102	208
4	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.50	0.50	0.02	1953	29	101	208
5	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.65	0.50	0.02	1507	27	82	212
6	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.20	0.02	1798	24	80	245
7	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.30	0.02	1829	25	84	223
8	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.80	0.02	1870	32	109	152
9	1.00	—	—	1.00	—	0.96	1.00	0.30	0.50	0.02	1784	24	80	202
10	1.00	—	—	1.00	—	0.98	1.00	0.30	0.50	0.02	1798	27	90	205
11	1.00	—	—	1.00	—	1.02	1.00	0.30	0.50	0.02	1858	29	98	209
12	1.00	—	—	1.00	—	1.04	1.00	0.30	0.50	0.02	1633	26	82	210
13	1.00	—	—	1.00	—	1.00	0.80	0.30	0.50	0.02	1625	26	82	191
14	1.00	—	—	1.00	—	1.00	0.90	0.30	0.50	0.02	1726	29	95	202
15	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.10	0.30	0.50	0.02	1872	28	95	217
16	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.20	0.30	0.50	0.02	1856	26	88	221
*17	1.00	—	—	—	—	1.00	1.00	0.30	0.50	—	1825	22	69	205
*18	—	1.00	—	—	—	1.00	1.00	0.30	—	—	1756	20	59	277
19	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1865	30	102	208
20	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.05	1825	31	104	213
21	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.08	1806	29	97	221
22	1.00	—	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.10	1793	26	86	223
23	1.00	—	—	—	1.00	1.00	1.00	0.30	0.50	0.05	1898	26	89	201
24	1.00	—	—	—	1.00	1.00	1.00	0.30	0.50	0.10	1907	28	96	192
25	1.00	—	—	—	1.00	1.00	1.00	0.30	0.50	0.30	1922	31	107	178
26	1.00	—	—	—	1.00	1.00	1.00	0.30	0.50	0.50	1958	32	111	152
27	0.95	0.05	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1830	29	99	209
28	0.90	0.05	0.05	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1835	32	109	223
29	—	1.00	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1802	28	94	224
30	0.05	0.95	—	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1896	29	100	222
31	0.05	0.90	0.05	1.00	—	1.00	1.00	0.30	0.50	0.02	1705	33	108	227

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0039】

* * 【表2】

試料 No.	添加物wt部		ϵ_{33T} 1/ε ₀	k_{33} %	d_{33} pC/N	T_c ℃	焼成 温度
	CuO	MnO ₂					
32	—	—	1886	29	100	222	1240
33	0.20	—	1865	29	99	223	1220
34	—	0.20	1893	27	93	224	1230
35	0.05	0.05	1880	29	102	220	1200
36	0.10	0.10	1882	29	102	220	1190
37	0.20	0.20	1899	30	103	221	1180
38	0.40	0.40	1861	31	106	220	1160
39	0.50	0.50	1854	30	102	222	1150
40	0.75	0.75	1823	28	97	220	1140
41	1.00	1.00	1528	25	80	200	1100

【0040】これらの表1および表2より、本発明の試料では何れも150℃以上の高いキュリー温度を有しており、100℃の温度環境下でも使用可能であり、しかも、圧電歪み定数(d_{33})が80 pC/N以上、特に100 pC/N以上となることが判る。

【0041】一方、Nbの一部をVやTaで置換しない比較例の試料No.17では圧電歪み定数(d_{33})が低いことが判る。また、組成式 $Sr_{1-x}Na_xNb_{1-y}O_{3-z}$ のSrの一部をCaで置換した従来の組成では、圧電歪み定数(d_{33})が59 pC/Nと低いことが判る(No.18)。

【0042】また、SrのMg、Ca、Baによる置換量aが0.10から0.65の間で圧電歪み定数(d_{33})のピークを有し(試料No.1~5)、NaのKによる置換量bが0.2から0.8に増加すると圧電歪み定数(d_{33})は次第に増加するものの、キュリー温度(T_c)が低下していくことが判る(試料No.6~8)。

【0043】さらに、NbのVによる置換量cは0.02~0.10の間で圧電歪み定数(d_{33})のピークを有し、キュリー温度(T_c)が次第に高くなることが判る(試料No.19~22)。また、NbのTaによる置換量cは0.05~0.50の間で圧電歪み定数(d_{33})が次第に高くなるが、キュリー温度(T_c)が次第に低くなることが判る(試料No.23~26)。

【0044】また、xが0.96~1.04の間で圧電

歪み定数(d_{33})のピークが存在し、かつキュリー温度(T_c)が次第に高くなることが判る(試料No.9~12)。yが0.80~1.20の間で圧電歪み定数(d_{33})のピークが存在し、かつキュリー温度(T_c)が次第に高くなることが判る(試料No.13~16)。

【0045】さらに、CuO、MnO₂の含有量が増加するにつれて、圧電歪み定数(d_{33})等の特性を殆ど劣化させずに焼成温度を低くできることが判る(試料No.32~41)。また、CuO、MnO₂はこれらを同時に添加することが圧電特性を劣化させずに焼成温度を低下させる点で望ましいことが判る(試料No.32~34および36)。

【0046】一方、CuO、MnO₂の添加量が合計1.5重量部よりも多くなると圧電歪み定数(d_{33})が低下することが判る(試料No.41)。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明によるアクチュエータ用圧電磁器によれば、キュリー温度(T_c)が150℃よりも高く、80 pC/N以上の圧電歪み定数(d_{33})を有しており、積層型アクチュエータ用の圧電材料として実用化できるレベルの非鉛系圧電材料が提供できる。鉛を含有していないので、酸性雨による鉛の溶出により環境に悪影響を与える心配がない圧電材料である。また、本発明による圧電磁器は、焼成が容易で低温焼成が可能であるので製造コストを低減することができる。